

10

51

Int. Cl.:

C 07 c, 93/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

12 q, 32/01

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 245 636

Aktenzeichen: P 22 45 636.6

Anmeldetag: 16. September 1972

Offenlegungstag: 21. März 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Polyätheraminen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Bayer AG, 5090 Leverkusen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Perrey, Hermann, Dr.; Rudolph, Hans, Dr.;
Rosenkranz, Hans-Jürgen, Dr.; 4150 Krefeld

DT 2 245 636

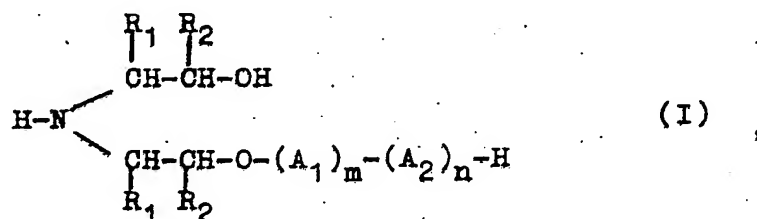
B/Hg

509 Leverkusen, Bayerwerk

15. Sep. 1972

Verfahren zur Herstellung von Polyätheraminen

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von sekundären Polyätheraminen der Formel



in der

R_1 und R_2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Arylrest, vorzugsweise für Wasserstoff oder einen niederen Alkylrest stehen,

A_1 und A_2 unabhängig voneinander eine Oxyalkylengruppe der Formel $\begin{array}{c} -CH-CH-O- \\ | \quad | \\ R_3 \quad R_4 \end{array}$,

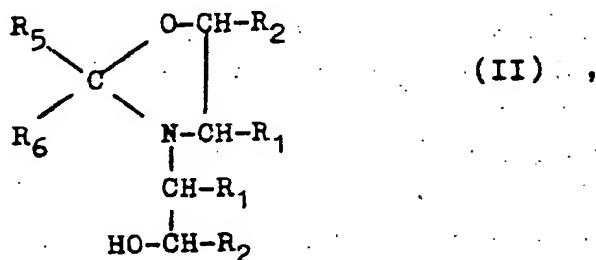
in der R_3 und R_4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Arylrest, vorzugsweise für Wasserstoff und einen niederen Alkylrest stehen, bedeuten, und

2

m eine Zahl zwischen 1 und 100, vorzugsweise 2 und 30 und

n Null oder eine Zahl zwischen 1 und 100, vorzugsweise 2 und 30 ist,

das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Oxazolidine der Formel

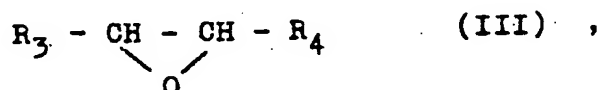


in der

R₁ und R₂ die unter Formel I angegebene Bedeutung haben und

R₅ und R₆ unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine Alkyl- oder Arylgruppe stehen oder zusammen mit dem C-Atom einen 5- oder 6-gliedrigen Cycloalkanring bilden,

in an sich bekannter Weise mit Alkylenoxiden der Formel



in der R₃ und R₄ die unter Formel I angegebene Bedeutung haben,

umsetzt und die entstandenen Oxalkylierungsprodukte hydrolysiert.

Für R₁, R₂, R₃ und R₄ seien beispielsweise genannt:

Als Alkylreste vor allem niedere Alkylreste, wie der Methyl-,

Äthyl-, n-Propyl- und Butylrest; als Arylrest der Phenylrest. Für R_3 oder R_4 sei auch der Chlormethylrest erwähnt.

Für R_5 und R_6 kommen z. B. in Betracht:

Als Alkylreste vor allem niedere Alkylreste, wie der Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propyl- und Butylrest; als Arylgruppe insbesondere die Phenylgruppe.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Ausgangsverbindungen zu verwendenden N-ß-Hydroxyalkyloxazolidine sind nach an sich bekannten Verfahren leicht erhältlich. Sie entstehen durch Kondensation von aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Aldehyden oder Ketonen, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n- und i-Butyraldehyd, Benzaldehyd, Aceton, Methyläthylketon, Methylpropylketon, Methylisopropylketon, Methylisobutylketon, Diäthylketon, Diisopropylketon, Diisobutylketon, Cyclopentanon oder Cyclohexanon, mit N-2-Hydroxyalkyl-ß-aminoalkanolen, wie Diäthanolamin, Bis-(2-hydroxypropyl)-amin, Bis-(2-hydroxy-1-methyl-propyl)-amin oder Bis-(2-hydroxybutyl)-amin, vorzugsweise Diäthanolamin. Die Kondensation wird vorzugsweise in inerten organischen Lösungsmitteln, die mit dem bei der Reaktion entstehenden Wasser ein azeotropes Gemisch bilden, vorgenommen. Solche Lösungsmittel sind z. B. Toluol, Xylol oder Benzol.

Die N-ß-Hydroxyalkyloxazolidine werden erfindungsgemäß mit Alkylenoxiden, wie Äthylenoxid, Propylenoxid, 1,2- und 2,3-Epoxybutan, 2,3-Epoxypentan, Styroloxid oder Epichlorhydrin umgesetzt. Die Oxyalkylierung erfolgt bei Temperaturen zwischen 40 und 200°C, vorzugsweise zwischen 80 und 180°C. Die Umsetzung kann bei Normaldruck durchgeführt werden; um die Reaktionszeit abzukürzen, kann es jedoch vorteilhaft

4

sein, bei leicht erhöhten Drucken, z. B. von etwa 1 bis 6 atm zu arbeiten. Die Oxyalkylierung der N- β -Hydroxyalkyloxazolidine kann sowohl ohne Katalysator als auch in Gegenwart der bekannten Oxalkylierungskatalysatoren vorgenommen werden. Als Oxalkylierungskatalysatoren kommen sowohl basische Katalysatoren, wie Alkali- und Erdalkalihydroxide, Alkali- und Erdalkalicarbonate, Alkalialkoholate, Natriumhydrid, Natriumamid, tert. Amine, quartäre Ammoniumbasen, als auch saure Katalysatoren, wie Eisen-(III)-chlorid, Bortrifluorid, Zinntetrachlorid und Antimonpentachlorid in Betracht. Da jedoch bei saurer Katalyse leicht Nebenreaktionen ablaufen, ist die basische vorzuziehen. Üblicherweise werden die Katalysatoren in Mengen von 0,05 bis 2 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der zu oxalkylierenden N- β -Hydroxyalkyloxazolidine angewendet.

Zur Herstellung der Polyätheramine der Formel I werden die N- β -Hydroxyalkyloxazolidin-Oxalkylierungsprodukte der Hydrolyse unterworfen. Hierbei erfolgt die Spaltung der Oxazolidine in die erfindungsgemäßen Polyätheramine der Formel I und die den N- β -Hydroxyalkyloxazolidinen zugrunde liegenden Aldehyde bzw. Ketone. Die hydrolytische Spaltung findet bei der Zugabe von mindestens molaren Mengen Wasser zu den Polyäther-substituierten Oxazolidinen spontan statt; die entstehenden Carbonylverbindungen können anschließend vom Polyätheramin abdestilliert oder mit organischen Lösungsmitteln extrahiert werden. Es ist jedoch vorteilhaft, die Hydrolyse bei erhöhten Temperaturen durchzuführen und die entstehenden Carbonylverbindungen und das überschüssige Wasser von Polyätheramin abzudestillieren. Die hydrolytische Spaltung kann durch Zugabe katalytischer Mengen Mineralsäuren, z. B. Salz- oder Schwefelsäure katalysiert werden, doch ist eine derartige Katalyse nicht notwendig. Bevorzugt wird die

Hydrolyse durch Einblasen von überhitztem Wasserdampf in die N-8-Hydroxyalkyloxazolidin-Oxalkylierungsprodukte durchgeführt. Das Abtrennen der gebildeten Carbonylverbindung wird bei dieser Arbeitsweise ebenfalls mit Wasserdampf vorgenommen. Die Carbonylverbindung kann anschließend dann durch Phasentrennung oder Extraktion vom kondensierten Wasser abgetrennt und wiederum zur Herstellung des N-2-Hydroxyalkyloxazolidins eingesetzt werden.

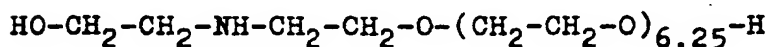
Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen sekundären Polyätheramine sind je nach Zahl und Art der in ihnen enthaltenen Alkylenoxideinheiten flüssig oder wachsartig. Gefärbte Produkte lassen sich durch übliche Aufhellungsoperationen, wie z. B. Behandeln mit A-Kohle, Tonsil, Natriumhypochlorid, Raney-Nickel oder Wasserstoffperoxid, aufhellen.

Ein Verfahren zur Herstellung der sekundären Polyätheramine der Formel I ist in der US-Patentschrift 2 629 740 beschrieben. Gemäß dieser werden die Verbindungen durch Umsetzung von N-unsubstituierten Oxazolidinen mit Alkylenoxiden und anschließende Hydrolyse der entstandenen Oxalkylierungsprodukte zu Polyätheraminen erhalten. Die Herstellung einheitlicher sekundärer Polyätheramine der Formel I ist nach diesem Verfahren jedoch nicht möglich, da die eingesetzten N-unsubstituierten Oxazolidine mit den offenkettigen N-2-Hydroxyalkylazomethinen im tautomeren Gleichgewicht stehen, das zudem durch Temperaturerhöhung zugunsten der Azomethine verschoben wird (E. D. Bergmann et al, JACS 72, 2866; J. Metzger, Rec. trav. chim. 71, 243) und man deshalb bei der Alkoxylierung, die bekanntlich bei erhöhten Temperaturen vorgenommen wird, stets Gemische aus Polyäther-substituierten Azomethinen und Oxazolidinen erhält, deren

Hydrolyse wiederum Gemische aus primären und sekundären Polyätheraminen liefert. Gegenüber diesem bekannten Verfahren weist das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil auf, daß es auf einfache Weise die Herstellung reiner sekundärer Polyätheramine ermöglicht.

Beispiel 1

39 g (0,2 Mol) 3- β -Hydroxyäthyl-2-phenyl-oxazolidin, dessen Herstellung nachstehend beschrieben ist, werden in Gegenwart von 0,2 g wasserfreiem Natriumhydroxidpulver in Stickstoffatmosphäre unter Rühren innerhalb von 5 Stunden bei 150°C mit 55 g (1,25 Mol) Äthylenoxid umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wird mit 100 ml Wasser 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen extrahiert man den gebildeten Benzaldehyd aus der Hydrolysenmischung zweimal mit je 75 ml Chloroform. Anschließend wird das Wasser aus der Polyätheramin-Lösung zunächst am Rotationsverdampfer und dann im Ölpumpenvakuum von 1 bis 3 mm Hg bis zu einer Sumpftemperatur von 130°C abdestilliert. Man erhält 75 g des sekundären Polyätheramins der Formel



in Form eines wasserlöslichen Öles.

Die OH/NH-Zahl der Verbindung wurde analog der OH-Zahl-Bestimmungsmethode durch Acetylieren der Verbindung mit Acetanhydrid bestimmt.

OH/NH-Zahl:	gefunden:	457
	berechnet:	442
basischer N:	gefunden:	3,67 %
	berechnet:	3,78 %

Le A 14 642

- 6 -

7

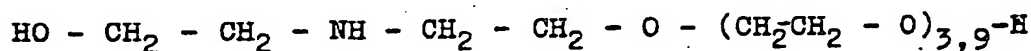
sekundärer N: gefunden: 3,53 %
 berechnet: 3,78 %

Das verwendete 3- β -Hydroxyäthyl-2-phenyl-oxazolidin war wie folgt hergestellt worden:

212 g (2 Mol) frisch destillierter Benzaldehyd und 210 g (2 Mol) Diäthanolamin wurden zusammengegeben und fraktioniert destilliert. Es wurden 326 g (87 % der Theorie) 3- β -Hydroxy-äthyl-2-phenyl-oxazolidin erhalten. Kp. 144°C bei 0,35 mm Hg; n_D^{20} : 1,5385.

Beispiel 2

48 g (0,3 Mol) 3- β -Hydroxyäthyl-2-isopropyl-oxazolidin, dessen Herstellung nachstehend beschrieben ist, werden in Gegenwart von 0,3 g wasserfreiem Natriumhydroxidpulver in Stickstoffatmosphäre unter Rühren innerhalb von 4 Stunden bei 150°C mit 51 g (1,16 Mol) Äthylenoxid umgesetzt. Anschließend an die Äthoxylierung werden 300 g überhitzter Wasserdampf durch die Reaktionsmischung geblasen. Der Dampf wird in einem Destillationskühler kondensiert. Hierbei werden ungefähr 70 % der theoretisch möglichen Menge an Isobutyraldehyd zurückgewonnen. Die wässrige Polyätheramin-Lösung wird zunächst am Rotationsverdampfer und dann durch Destillation im Ölpumpenvakuum von 1 bis 3 mm Hg bis zu einer Sumpftemperatur von 130°C vom Wasser befreit. Man erhält 79 g des sekundären Polyätheramins der Formel



in Form eines wasserlöslichen Öles.

OH/NH-Zahl: gefunden: 625
 berechnet: 607

Le A 14 642

- 7 -

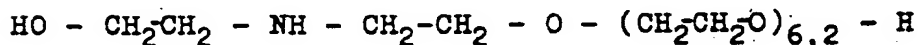
basischer N: gefunden: 5,13 %
 berechnet: 5,06 %
 sekundärer N: gefunden: 4,89 %
 berechnet: 5,06 %

Das verwendete 3- β -Hydroxyäthyl-2-isopropyl-oxazolidin war wie folgt hergestellt worden:

144 g (2 Mol) Isobutyraldehyd und 210 g (2 Mol) Diäthanolamin wurden in 200 ml Benzol am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Nach 2 Stunden hatten sich etwa 35 ml abgeschieden. Darauf hin wird die Lösung destilliert. Ausbeute: 290 g (91 % der Theorie) 3- β -Hydroxyäthyl-2-isopropyl-oxazolidin. Kp.: 115°C bei 16 mm Hg; n_D^{20} : 1,4602.

Beispiel 3

32 g (0,2 Mol) 3- β -Hydroxyäthyl-2-isopropyl-oxazolidin werden unter den in Beispiel 2 beschriebenen Bedingungen in Gegenwart von 0,2 g Natriummethylat bei 150°C mit 54,4 g (1,24 Mol) Äthylenoxid umgesetzt. Nach der Hydrolyse des Äthoxylierungsproduktes mit 250 g Wasserdampf erhält man 73 g des Polyätheramins der Formel

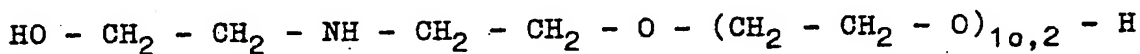


in Form eines wasserlöslichen Öles.

OH/NH-Zahl: gefunden: 431
 berechnet: 445
 basischer N: gefunden: 3,57 %
 berechnet: 3,71 %
 sekundärer N: gefunden: 3,53 %
 berechnet: 3,71 %

Beispiel 4

32 g (0,2 Mol) 3- β -Hydroxyäthyl-2-isopropyl-oxazolidin werden unter den in Beispiel 2 beschriebenen Bedingungen in Gegenwart von 0,1 g Natrium mit 90 g (2,05 Mol) Äthylenoxid umgesetzt. Nach der Hydrolyse des Äthoxylierungsproduktes mit 300 g Wasserdampf erhält man 106 g des sekundären Polyätheramins der Formel



in Form eines zähflüssigen, wasserlöslichen Öles.

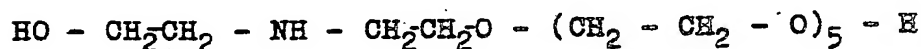
OH/NH-Zahl: gefunden: 312
berechnet: 304

basischer N: gefunden: 2,40 %
berechnet: 2,53 %

sekundärer N: gefunden: 2,24 %
berechnet: 2,53 %

Beispiel 5

39 g (0,2 Mol) N- β -Hydroxyäthyl-2-oxa-5-aza-spiro[4,5]-7-decan, dessen Herstellung nachstehend beschrieben ist, werden unter den in Beispiel 2 beschriebenen Bedingungen in Gegenwart von 0,5 g wasserfreiem Natriumhydroxidpulver mit 44 g (1 Mol) Äthylenoxid umgesetzt. Nach Hydrolyse des Äthoxylierungsproduktes mit 300 g Wasserdampf - das mit dem Dampf abdestillierte Cyclohexanon kann leicht durch Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel, wie z. B. Toluol, aus dem kondensierten Dampf zurückgewonnen werden - erhält man 64 g des sekundären Polyätheramins der Formel



in Form eines wasserlöslichen Öles.

Le A 14 642

- 9 -

OH/NH-Zahl: gefunden: 531
 berechnet: 517

basischer N: gefunden: 4,33 %
 berechnet: 4,30 %

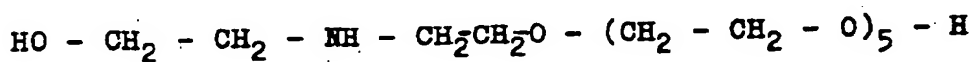
sekundärer N: gefunden: 4,17 %
 berechnet: 4,30 %

Das verwendete N- β -Hydroxyäthyl-2-oxa-5-aza-spiro [4,5]-decan war wie folgt hergestellt worden:

294 g (3 Mol) Cyclohexanon und 315 g (3 Mol) Diäthanolamin wurden in 250 ml Toluol am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Nach 4 Stunden hatten sich 53 ml Wasser abgeschieden. Darauf hin wurde die Lösung destilliert. Ausbeute: 447 g (80,5 % der Theorie) N- β -Hydroxyäthyl-2-oxa-5-aza-spiro [4,5]-decan. Kp.: 145°C bei 13 mm Hg; n_D^{20} : 1,4954.

Beispiel 6

35,1 g (0,3 Mol) β -Hydroxyäthyl-oxazolidin, dessen Herstellung nachstehend beschrieben ist, werden unter den in Beispiel 2 beschriebenen Bedingungen in Gegenwart von 0,3 g Bortrifluorid-Ätherat bei 80 bis 100°C mit 66 g (1,5 Mol) Äthylenoxid umgesetzt. Nach der Hydrolyse des Äthoxylierungsproduktes mit Wasserdampf erhält man 95 g des sekundären Polyätheramins der Formel



in Form eines wasserlöslichen Öles.

OH/NH-Zahl: gefunden: 540
 berechnet: 517

basischer N: gefunden: 4,17 %
 berechnet: 4,30 %

u

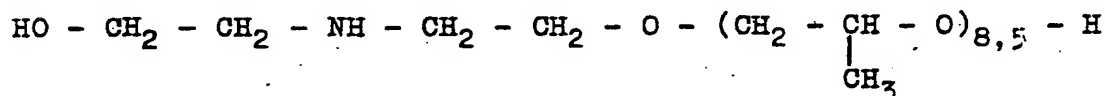
sekundärer N: gefunden: 3,98 %
 berechnet: 4,30 %

Das verwendete 3-Hydroxyäthyl-oxazolidin war wie folgt hergestellt worden:

60 g (2 Mol) Paraformaldehyd und 210 g (2 Mol) Diäthanolamin wurden in 200 ml Toluol am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Nach 3 Stunden hatten sich 36 ml Wasser abgeschieden. Darauf hin wurde die Lösung destilliert. Ausbeute: 125 g (79 % der Theorie) 3-3-Hydroxyäthyl-oxazolidin.
 Kp.: 115°C bei 20 mm Hg; n_D^{20} : 1,4762.

Beispiel 7

32 g (0,2 Mol) 3-3-Hydroxyäthyl-2-isopropyl-oxazolidin werden unter den in Beispiel 2 beschriebenen Bedingungen in Gegenwart von 0,2 g Natrium bei 180°C mit 100 g (1,7 Mol) Propylenoxid umgesetzt. Nach der Hydrolyse des Propoxylierungsproduktes mit 500 g Wasserdampf erhält man 112 g des sekundären Polyätheramins der Formel



in Form eines in Wasser unlöslichen zähflüssigen Öles.

OH/NH-Zahl:	gefunden:	294
	berechnet:	281
basischer N:	gefunden:	2,40 %
	berechnet:	2,34 %
sekundärer N:	gefunden:	2,23 %
	berechnet:	2,34 %

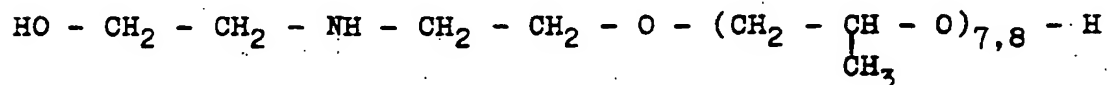
Le A 14 642

- 11 -

12

Beispiel 8

39 g (0,2 Mol) N-ß-Hydroxyäthyl-2-oxa-5-aza-spiro [4,5]-7-decan werden unter in Beispiel 2 beschriebenen Bedingungen in Gegenwart von 0,2 g Natrium bei 180°C mit 50 g (1,55 Mol) Propylenoxid umgesetzt. Nach der Hydrolyse des Propoxylierungsproduktes mit Wasserdampf erhält man 108 g des sekundären Polyätheramins der Formel



in Form eines in Wasser unlöslichen zähflüssigen Öles.

OH/NH-Zahl: gefunden: 320
berechnet: 301

basischer N: gefunden: 2,43 %
berechnet: 2,51 %

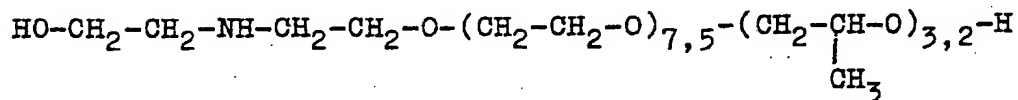
sekundärer N: gefunden: 2,43 %
berechnet: 2,51 %

Beispiel 9

32 g (0,2 Mol) 3-ß-Hydroxyäthyl-2-n-propyl-oxazolidin, dessen Herstellung nachstehend beschrieben ist, werden unter

13

den in Beispiel 2 beschriebenen Bedingungen in Gegenwart von 0,2 g Natriumhydroxidpulver bei 150°C mit 66 g (1,5 Mol) Äthylenoxid und anschließend bei 180°C mit 38 g (0,65 Mol) Propylenoxid umgesetzt. Nach der Hydrolyse des Alkoxylierungsproduktes mit 500 g Wasserdampf erhält man 121 g des sekundären Polyätheramins der Formel



in Form eines wasserlöslichen, zähflüssigen Öles.

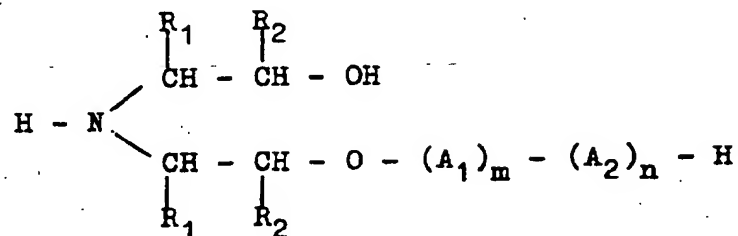
OH/NH-Zahl:	gefunden:	295
	berechnet:	271
basischer N:	gefunden:	2,30 %
	berechnet:	2,25 %
sekundärer N:	gefunden:	2,12 %
	berechnet:	2,25 %

Das verwendete 3-β-Hydroxyäthyl-2-n-propyl-oxazolidin war wie folgt hergestellt worden:

144 g (2 Mol) n-Butyraldehyd und 210 g (2 Mol) Diäthanolamin wurden in 200 ml Benzol am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Nach 4 Stunden hatten sich 38 ml Wasser abgeschieden. Daraufhin wurde die Lösung destilliert. Ausbeute: 220 g (69 % der Theorie) 3-β-Hydroxyäthyl-2-n-propyl-oxazolidin.
Kp.: 125°C bei 13 mm Hg; n_D^{20} : 1.4663

Patentansprüche

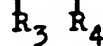
1.) Verfahren zur Herstellung von sekundären Polyätheraminen der Formel



in der

R_1 und R_2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Arylrest stehen,

A_1 und A_2 unabhängig voneinander eine Oxyalkylen-
gruppe der Formel $-\text{CH}-\text{CH}-\text{O}-$,

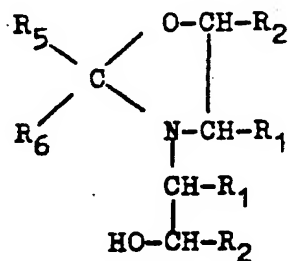


in der R_3 und R_4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Arylrest stehen, bedeuten und

m eine Zahl zwischen 1 und 100 und

n Null oder eine Zahl zwischen 1 und 100 ist,

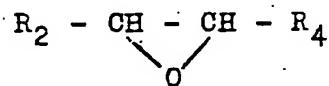
dadurch gekennzeichnet, daß man Oxazolidine der Formel



in der R_1 und R_2 die vorstehend angegebene Bedeutung haben und

15

R_5 und R_6 unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine Alkyl- oder Arylgruppe stehen oder zusammen mit dem C-Atom einen 5- oder 6-gliedrigen Cycloalkanring bilden, in an sich bekannter Weise mit Alkylenoxiden der Formel



in der R_3 und R_4 die vorstehend angegebene Bedeutung haben, umgesetzt und die entstandenen Oxalkylierungsprodukte hydrolysiert.

- 2.) Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen niederen Alkylrest stehen.
- 3.) Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrolyse der Oxazolidin-Oxalkylierungsprodukte mit Wasserdampf vornimmt.